

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-340425

(43)Date of publication of application : 13.12.1994

(51)Int.Cl.

C01G 37/02

(21)Application number : 03-240263

(71)Applicant : HC STARCK GMBH &amp; CO KG

(22)Date of filing : 28.08.1991

(72)Inventor : DAVRAK KUBLAY

(30)Priority

Priority number : 90 4027745 Priority date : 01.09.1990 Priority country : DE

## (54) PREPARATION OF WETTABLE CHROMIUM OXIDE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To economically reduce environmental pollution by calcining a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder at a prescribed temp. in the presence of an atomic chlorine to remove an acid-soluble component from a contaminated  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder.

CONSTITUTION: The  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder from which a part of a metallic impurity is removed by optionally subjecting a commercial  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder to magnetic separation. Then the powder is mixed with Nail, etc., and the obtained mixture is calcined at  $\geq 800^\circ \text{C}$  for about 1 hr in a quartz crucible in a muffle furnace to obtain the calcined matter. Then the calcined matter is leached with water to remove a halogenated matter of the metallic impurity and a virgin NaCl and to produce the wettable chromium oxide powder.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-340425

(43) 公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 G 37/02

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-240263

(22) 出願日 平成3年(1991)8月28日

(31) 優先権主張番号 P 4 0 2 7 7 4 5 . 3

(32) 優先日 1990年9月1日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 591007228

エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンジツトゲゼルシャフト

H. C. STARCK GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG &amp; COMPAGNIE KOMMANDIT GESELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国デー38642ゴスラー・イムシユレーケ78-91

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿潤性酸化クロム粉末の調製方法

(57) 【要約】

【構成】 酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 粉末を、原子状塩素の存在下に  $800^\circ\text{C}$  以上において短時間、例えば、約30分間、焙焼して、従来の金属含量除去法の問題およびコストの負担なしに、このような粉末の金属含量を減少する方法。

【効果】 上記方法により得られる粉末は湿潤可能でありそして、熱的スプレーにより適用される耐摩耗性被覆および他の目的に、効果的に、使用することができる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化クロム粉末を800℃以上の温度において原子状塩素の存在下に焙焼することによって、汚染された酸化クロム粉末 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ から酸可溶性成分を除去することによって湿潤性酸化クロム粉末を調製する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、汚染された(contaminated)酸化クロム粉末 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ から酸可溶性成分を除去することによって、湿潤性酸化クロム粉末を調製する方法に関する。

【0002】 酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )は耐摩耗性の技術においてラミネートまたは被覆材料として使用され、この材料は、支持体へのすぐれた付着を保證する条件下にあるいは析出が除去可能な条件下に、粉末を熱的スプレー(例えば、プラズマのガン)することによって支持体上に析出物を形成する。他のラミネート/被覆方法を利用することができる。熱的スプレーにおいて、粉末を溶融し、支持体上にスプレーし、そしてそこで固化する。スプレーされた層の品質(密度、強さ、腐食抵抗性)は、大きい程度に、湿潤性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉末の純度に依存する。

【0003】 酸化クロムの保護層の均一性および腐食抵抗性についての絶えず増加する要求は、湿潤性粉末から酸可溶性金属成分(クロムおよび/または鉄)を大きい程度に除去することを必要とする。従来の調製方法のために、粗生成物はかなりの比率で可溶性クロムを含有する。この金属成分は、予備的生成物から、複雑な洗浄法により除去しなくてはならず、この洗浄法は流出液の精製のために引き続く問題およびコストを伴う。

【0004】 したがって、本発明の目的は、酸化クロム粉末中の金属含量を所望の上限以下に減少する技術的に簡単な方法を提供することである。同時に、塩酸を使用する酸洗浄は普通に実施され、これはクロム塩(例えば、 $\text{CrCl}_3$ )の存在のために流出液の付随する問題を回避すべきである。

【0005】 今回、驚くべきことに、この問題は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 出発材料を原子状塩素の存在下に焙焼することによって解決できることが発見された。

【0006】 こうして、本発明は、処理すべき酸化クロム粉末を800℃以上の温度において原子状塩素の存在下に焙焼することを特徴とする、汚染された酸化クロム粉末 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ から酸可溶性成分を除去することによって湿潤性酸化クロム粉末を調製する方法に関する。

【0007】 本発明による方法に原子状塩素を導入する種々の好ましい方法が存在する。これらの方法の1つは、塩素を元素状 $\text{Cl}_2$ の形態で導入することにある。しかし、塩素を水溶性金属塩化物の形態で、精製すべき $\text{Cr}_2\text{O}_3$ に基づいて、少なくとも0.1重量%の量で導入する、本発明の方法の変法を使用することが好まし

い。水溶性金属塩化物は、好ましくは、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CrCl}_3$ および $\text{KCl}$ から選択される1または2以上である。

【0008】 本発明によれば、焙焼後、水性媒質中の浸出を実施し、そして最後に、 $\text{NaCl}$ および/または $\text{KCl}$ が存在する場合、乾燥を実施する。塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )を有利には金属塩化物を含有する水溶液の中に供給することができる。

【0009】 これらの工程は、使用する水溶性金属塩化物が $\text{CrCl}_3$ が存在する場合、省略することができる。したがって、この方法の変法はとくに好ましい。なぜなら、純粋な湿潤性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は焙焼直後に得られるからである。

【0010】 しかしながら、また、反応条件下に分解可能である有機塩化物の形態で塩素を導入することは有利であることがある。

【0011】 塩素を湿潤性 $\text{HCl}$ 蒸気の形態で導入するとき、ことにすぐれた結果を得ることができる。

【0012】 本発明による方法のとくに経済的实施態様は、焙焼を実施する前に、処理すべき酸化クロム粉末から磁気的分離により金属不純物の一部分を除去することからなる。

【0013】 本発明による方法は、酸化クロム中の酸可溶性成分(例えば、金属のクロム、 $\text{CrO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )の除去および高温における塩化ナトリウムまたは塩化クロム( $\text{III}$ )を使用する除去により、 $\text{HCl}$ を使用する普通の洗浄段階を回避する。実験において、可溶性クロム金属は950℃のみの温度および30分の滞留時間において0.1%以下に低下できることが示された。

【0014】 本発明による方法は、従来より経済的に実施することができ、そして適当な炉、好ましくは回転管状炉においてよりすぐれた生成物が得られる。

【0015】 環境の汚染を減少するほかに、本発明による方法の適用は生産時間を減少し、したがってより経済的な生産方法を提供する。

【0016】 本発明の好ましい実施態様を実施例によりさらに記載する。これらの実施例は本発明の実施を例示し、本発明を限定しない。

## 【0017】

## 【実施例】

## 実施例1

4. 0重量%の酸可溶性不純物を含有する商用酸化クロム粉末を、まず、磁気セパレーターで処理して、比較的高い濃度の磁気的に感受性の不純物(例えば、元素の形態および磁気的化合物および合金としての鉄およびクロム)を有する粉末供給物の部分を分離した。それを1g(約3.3重量%)の微粉碎された塩化ナトリウムと緊密に混合し、そしてこの混合物を約1時間900~950℃において石英のつぼ中でマッフル炉内で焙焼した。焙焼した生成物を水で浸出して金属不純物のハロゲン化

(3)

3

物および未使用の塩化ナトリウムを生成物から除去した。浸出後、焙焼した生成物を乾燥した。

【0018】浸出の水性抽出液は $\text{CrO}_4^{2-}$ の存在のために黄色であった。流出液からの重クロム酸塩の沈澱を、化学量論的量の $\text{BaCl}_2$ 溶液の添加により実施した。

【0019】乾燥した酸化クロム粉末の分析は、0.01重量%の酸可溶性成分の残留を示した。

#### 【0020】実施例2

3.0重量%の酸可溶性不純物を含有する商用酸化クロム粉末を、まず、実施例1におけるように磁気セパレーターで処理した。30gのこの処理した材料を0.3g（約1重量%）の微粉碎した塩化ナトリウムおよび0.020g（0.067重量%）の硝酸ナトリウムと緊密に混合し、そして得られた混合物を約950℃において約30分間石英のつぼ中でマッフル炉内で焙焼した。焙焼した生成物を再び水で浸出し、そしてクロム酸塩を実施例1におけるように沈澱させた。

【0021】乾燥した酸化クロム粉末の分析は、0.012重量%の酸可溶性成分の残留を示した。

#### 【0022】実施例3

4.0重量%の酸可溶性不純物を含有する、実施例2において使用した型の酸化クロム粉末を、再び、まず磁気セパレーターで処理した。30gのこの予備処理した材料を0.2g（約0.67重量%）の塩化クロム（III）と混合し、そして得られた混合物を約1時間約950℃において石英のつぼ中でマッフル炉内で焙焼した。焙焼した生成物を、後処理せずに、酸可溶性不純物について試験し、そして0.014重量%の酸可溶性クロム成分（金属クロムおよび低級クロム酸化物）の残留物を含有することがわかった。

#### 【0023】実施例4

40～10 $\mu\text{m}$ の粒子サイズを有しそして2.5重量%の酸可溶性不純物を含有する、実施例2に従う酸化クロム粉末を、磁気セパレーターで予備処理して磁気的成分を除去した。

【0024】30gのこの予備処理した粉末を、室温において10分間湿潤性 $\text{HCl}$ で処理した。この処理に引き続いて、950℃において30分間酸化的焙焼を実施した。焙焼した生成物を、それ以上後処理しないで、酸可溶性残留物について最後に試験し、そして0.02重量%の酸可溶性クロム成分（金属のクロム、低級クロム酸化物）の残留物を含有することがわかった。

#### 【0025】実施例5

4

1mlの $\text{H}_2\text{O}$ および0.3mlの37%の $\text{HCl}$ を、実施例4に記載するように、石英のつぼ中で10gの酸化クロム粉末でカバーし、そしてマッフル炉内で950℃において30分間焙焼した。処理した材料の分析は、焙焼生成物が0.02重量%の酸可溶性成分を含有することを示した。

#### 【0026】実施例6

10gの流動性粒子の形態の酸化クロム粉末を、適当な投与装置を通して酸抵抗性および酸化抵抗性の管の中に測定して入れ、そして回転管状炉において使用した方法で950℃に加熱した、すなわち、粉末の高温を維持しながら、回転する管の長さを軸方向に下方に粉末を通した。同時に、湿潤性 $\text{HCl}$ で飽和された過剰の空気を適当な配置により回転する管の中に注入した。

【0027】酸化クロム対水- $\text{HCl}$ の比を実施例5におけるように調節した。回転管内の条件が一定であるとき、焙焼した生成物は0.03重量%の酸可溶性成分を有することがわかった。

#### 【0028】実施例7（比較例）

合計5.8重量%の酸可溶性不純物を含有しそして-90 $\mu\text{m}$ から+5 $\mu\text{m}$ までの粒子サイズを有する酸化クロムの300kgを、連続的に測定して60～120分かけて、前以て沸点まで加熱した希釈した（1：1）塩酸の200lの中に入れた。

【0029】固体含量は、間接的加熱の条件下に、機械的攪拌により懸濁させて保持した。反応混合物の沸点到2時間加熱した後、懸濁液を布フィルターを通して排出し、そして透明な水で洗浄して酸を除去した。フィルターケーキを乾燥した後、それは約0.1重量%の可溶性成分を含有することがわかった。クロムおよび鉄塩化物を含有する塩酸溶離液を流出液の精製に移送した。

#### 【0030】実施例8

酸化クロム粉末は、3.5重量%の酸可溶性不純物の含量を有し、磁気セパレーターで処理した。この予備処理した材料の50kgを0.75kg（約1.5重量%）の塩化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）と混合し、そしてこの混合物を約40分間石英皿中で適当な炉内で950℃において焙焼した。

【0031】任意のそれ以上の処理を使用して、焙焼した材料を酸可溶性不純物について試験し、<0.1重量%の酸可溶性クロム成分の残留含量が測定された。

#### 【0032】

【表1】

(4)

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ME -45 + 22.5 μm			
	%CrHCl - 可溶性	%FeHCl - 可溶性	Cr、CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> H <sub>2</sub> O - として可溶性
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (粗製)	3.5%	0.013%	4ppm
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (焙焼)	0.053%	15 - 20ppm	<10ppm

【0033】

【実施態様】本発明の主な特徴および態様は、次の通りである。

【0034】1、酸化クロム粉末を800℃以上の温度において原子状塩素の存在下に焙焼することによって、汚染された酸化クロム粉末Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から酸可溶性成分を除去することによって湿潤性酸化クロム粉末を調製する方法。

【0035】2、塩素を元素状Cl<sub>2</sub>の形態で導入する上記第1項記載の方法。

【0036】3、塩素を少なくとも0.1重量%の水溶性金属塩化物の形態で導入する上記第1項記載の方法。

【0037】4、使用する水溶性金属塩化物がNaCl、CrCl<sub>3</sub>およびKClから成る群より選択される上記第3項記載の方法。

【0038】5、使用する水溶性金属塩化物がNaClおよびKClから成る群より選択され、そして浸出および引き続く乾燥を焼後に実施する上記第3項記載の方法。

【0039】6、塩素を水溶性塩化物、NH<sub>4</sub>Clとして導入する上記第1項記載の方法。

【0040】7、塩素を水溶性金属塩化物、CrCl<sub>3</sub>として導入する上記第1項記載の方法。

【0041】8、塩素を分解可能な有機塩化物の形態で導入する上記第1項記載の方法。

【0042】9、塩素を湿潤性HCl蒸気の形態で導入する上記第1項記載の方法。

【0043】10、焙焼を実施する前に、処理すべき酸化クロム粉末から磁気的分離により金属の不純物の一部分を除去する上記第1項記載の方法。

【0044】11、粉末が実質的に10～40ミクロンの大きさの範囲内にある上記第1項記載の方法。

20 【0045】12、前記焙焼工程を約30分間約950℃において実施する上記第1項記載の方法。

【0046】13、湿潤性酸化クロム粉末を支持体に適用することによって保護層を形成することをさらに含む上記第1項記載の方法。

【0047】14、粉末を熱的スプレーにより適用する上記第12項記載の方法。

【0048】15、上記第1項記載の方法により作られた湿潤性酸化クロム粉末。

30 【0049】16、酸化クロム粉末を塩化クロムと混合し、この混合物を800℃以上において焙焼し、そして生ずる粉末を精製された粉末として本質的に直接使用することからなる酸化クロム粉末を精製する方法。

フロントページの続き

(72)発明者 クブライ・ダフラク

ドイツ連邦共和国デー7301エスリンゲン  
ベルクハイム・モルトケシユトラーセ34